

## X-RAY MASK STRUCTURE AND MANUFACTURE THEREOF

Patent Number: JP2174214  
Publication date: 1990-07-05  
Inventor(s): ODA MASATOSHI; others: 02  
Applicant(s): NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
Requested Patent:  JP2174214  
Application Number: JP19880330109 19881227  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/027; G03F1/08; G03F1/16  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

PURPOSE: To make the distortion of a pattern position small and form a fine pattern with high accuracy by causing a polycrystal Si to be deposited on the highest layer of materials making up a soft X-ray absorber region which is formed on a mask substrate.

CONSTITUTION: An X-ray mask structure allows its mask substrate material 2 through which soft X-rays penetrate to be deposited on a supporting plate 1 and further allows an absorber material 4 through which the soft X-rays do not penetrate to be deposited on the above substrate material. Then a material layer 5 which protects the absorber of a prescribed region from etching is formed on the absorber material 4. An Si layer 5 is deposited on the highest layer of the absorber material 4. The Si layer 5 is etched by using plasma generated by electron cyclotron resonance(ECR). The foregoing Si film 5 can be made small so much that its stress may be disregarded by controlling deposit conditions and etching is performed in such a manner that reactive ion etching by the use of ECR does not have considerable effects upon a resist or the absorber material 4. A structure using the Si film as a protective, film as well as the treatment of the Si film by ECR type reactive ion etching makes it possible to perform etching with high accuracy by using a thin resist pattern as a mask.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

M-111

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-174214

⑬ Int. Cl.	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 平成2年(1990)7月5日
H 01 L 21/027		G 7428-2H	
G 03 F 1/08		7428-2H	
1/16	A	7376-5F	H 01 L 21/30 3 3 1 M
			審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 X線マスクの構造およびその製造方法

⑯ 特願 昭63-330109  
 ⑰ 出願 昭63(1988)12月27日

⑱ 発明者 小田政利 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
 ⑲ 発明者 吉原秀雄 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
 ⑳ 発明者 小澤章 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
 ㉑ 出願人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号  
 ㉒ 代理人 弁理士白水常雄 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

X線マスクの構造及びその製造方法

マスクの製造方法に於いて、  
 前記吸収体材料の最上層にSi層を堆積する工程と、

該Si層を電子サイクロトロン共鳴(ECR)により発生するプラズマを利用してエッティングする工程と  
 を含むことを特徴とするX線マスクの製造方法。

## 2. 特許請求の範囲

(1) 軟X線が透過する材料からなるマスク基板上に、軟X線が透過しない吸収体領域を形成したX線マスクにおいて、

該吸収体領域を構成する材料の最上層が多結晶Siからなることを特徴とするX線マスクの構造。

(2) 支持板上に軟X線が透過するマスク基板材料を堆積する工程と、

軟X線が透過しない吸収体材料を堆積する工程と、

該吸収体材料上に所定の領域の吸収体をエッティングから保護する材料層を形成する工程と、  
 吸収体をエッティングする工程と、

裏面から支持板を除去する工程とを含むX線

## 3. 発明の詳細な説明

## (1) 発明の属する技術分野

本発明は、半導体集積回路(LSI)や電子デバイス等の微細パターン形成に用いられるX線転写のためのマスクの構造およびその作製方法に関するものである。

## (2) 従来の技術

LSIをはじめとする半導体デバイスは微細加工技術の発展により飛躍的な高性能化を実現してきた。今日実用段階にあるLSIのパターン寸法は0.8μm以上のものであるが、さらに高度なデバイスを目指してサブミクロン以下の微細パターン形成技術の

研究開発が折りたびに行われている。

現在広く用いられている微細バタン形成方法はリソグラフィ技術と呼ばれるもので、基板全面に堆積された被加工材料上に感光性のレジストを塗布し、紫外線、X線もしくは電子ビームを用いてこのレジストの所定の領域を露光し、現像液中における露光部と未露光部の溶解度の差を利用してレジストバタンを形成し、このレジストバタンを保護膜として被加工材料をエッチングする方法である。

波長約0.4μmの紫外線を用いてマスクバタンを転写する紫外線露光法は、従来リソグラフィ技術の中心であったが、幅0.5μm以下のバタンになると焦点深度が非常に浅くなり形成できないとされている。また電子ビーム露光法は0.1μm以下のバタンでも創成できるが、露光時間が非常に長くなりLSI等に必要な大量生産技術には適さないという欠点がある。

一方、X線露光法には(i)数オングストローム(Å)という短い波長のX線を用いるため0.1μm以

下のバタンでも忠実に転写できること、(2)X線はレジスト中の透過率が大きいためレジスト膜厚にかかわらずバタン形成できること、等の長所があり、ナノメータバタンを指向したリソグラフィ技術の中心になるものと考えられている。

X線露光法の最も重要な課題は高精度な転写マスクを製造する技術開発にある。従来、マスクは第1図に示すような工程で製造されていた。(a)支持板1の両面上にX線を透過させるマスク基板材料層2、3をそれぞれ堆積する。(b)該マスク基板材料層2上にX線を透過させない吸収体材料層4を堆積する。(c)続いて吸収体材料層4をエッチングするときの保護膜層5を堆積する。(d)保護膜層5上にレジストバタン6を形成する。ここでは通常電子ビーム露光法が用いられる。(e)レジストバタン6をマスクに保護膜層5をエッチングする。(f)レジストバタン6と保護膜層5のバタンをマスクに吸収体材料層4をエッチングする。(g)裏面より支持板1をエッチングし、マスク基板材料層2を薄膜化する。

マスク基板材料層2は1～3μm厚のSiN、BN等が用いられ、吸収体材料層4には密度が高くX線吸収係数の大きい重金属、例えば、Au、Ta、W等が用いられてきた。この中でAuは「めっき」でしかバタン形成できないので、ドライエッチングが可能なTa、W等が有望視されている。これら重金属をドライエッチングする時にはレジストマスクだけでは耐性に乏しいので、エッチング耐性の高い保護膜層5を堆積して吸収体エッチングの実効的なマスクとしている。この保護膜層5には吸収体材料層4のエッチングにおいて耐性の高い材料を用いる必要がある。前記の吸収体材料層4はCF<sub>4</sub>、CB<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、SF<sub>6</sub>、Cl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>等のガスでエッチングされており、これらのエッチングで耐性の高い材料として従来SiO<sub>2</sub>が用いられてきた。

### (3) 発明が解決しようとする課題

#### (従来技術の問題点)

しかし、SiO<sub>2</sub>には次に示す問題点があった。  
まず、SiO<sub>2</sub>は1～10×10<sup>9</sup>dyne/cm<sup>2</sup>の圧縮応力があり、マスク基板を第2図に示すように凸状に

反らせる力が働く。このため、薄膜化したとき基板が変形し基板上に形成したバタンに位置歪みが生ずる。SiO<sub>2</sub>の応力はOが原因となって生じるもので堆積条件を変化させても小さくすることはできない。吸収体バタンのエッチング後、SiO<sub>2</sub>を除去する方法も考えられるが、除去中にマスク基板や吸収体バタンが損傷したり剝がれ落ちるという問題が生じる。

SiO<sub>2</sub>を用いたときの第2の問題は、第1図(c)のSiO<sub>2</sub>エッチングでイオン衝撃の大きい反応性イオンエッチングを用いなければならないことにある。一般に高感度の電子ビームレジストはドライエッティング耐性が乏しいため、エッティング中にレジストが激しい損傷を受け、途中で完全に消失したりバタン形状が変化して高精度なバタン形成ができないことがある。これを防ぐためレジスト膜厚を厚くすると、電子ビーム露光時にビームの散乱領域が広がり微細バタンを形成できなくなる。またレジストの損傷を防ぐためエッティングガスに炭化水素などのプラズマ混合を生じるガスを混入しレジ

スト上に重合膜を堆積させながらエッチングするという手法があるが、この手法を用いると露出した吸収体表面にも重合膜が付着し吸収体エッチングに再現性が得られなくなる。以上のことから、従来技術では高密度・高集積LSIバタンのような複雑なバタンを高速に描画することができなかつた。

#### (発明の目的)

本発明は、以上の状況に鑑みてなされたもので、その目的は高精度な吸収体バタンの形成が可能なX線マスク構造およびその製造方法を提供することにある。

#### (4) 発明の構成および作用

##### (課題を解決するための手段)

本発明は、吸収体の最上層にSi膜を堆積しこれを保護膜として用いる構造、およびこのSi膜のエッチング方法として、ECR放電を利用して低ガス圧で高密度のプラズマを生成し発散磁界によりプラズマ流としてイオンを効率よく引き出す方式の反応性イオンエッチングを用いることを特徴とす

る。

すなわち、本発明のマスク構造の特徴は、従来のSiO<sub>2</sub>膜に代わってSi膜を保護膜として用いることにある。これによりSi膜は堆積条件を制御することにより応力を無視できるほど小さくすることができますこと、及び、ECRを利用した反応性イオンエッチングによりレジストや吸収体材料に大きな影響を与えることなくエッチングできること等の作用効果がある。

##### (実施例)

以下に本発明の実施例を詳細に説明する。

直径3インチ厚さ380μmのSi板上にジクロルシリランとアンモニアをガスとするCVD法によりSiNを2μm厚に堆積し、続いてTaをスパッタ法により1μm厚に堆積し、さらにその上にシランを用いたECR型CVD法によりSi膜を0.3μm厚に堆積した。このときの条件は、圧力0.3Pa、マイクロ波電力300W、コイル電流16Aであった。また比較のために、Si膜の代わりにシランと酸素を用いたECR型CVD法により同条件でSiO<sub>2</sub>膜を0.3μm厚に堆積した試

料も用意した。

まずこの状態でSi板の反り量を比較した。SiO<sub>2</sub>の付いた試料はSiO<sub>2</sub>堆積前後で約5μmの凸方向の反りが発生し、2.5×10<sup>9</sup>dyne/cm<sup>2</sup>の圧縮応力であった。一方、Si膜を堆積した試料は凹方向に約0.5μm反り、2.5×10<sup>9</sup>dyne/cm<sup>2</sup>の引っ張り応力であった。バタン位置精度を向上させるには応力の絶対値が小さいことが必要で、この点からSi膜が適しているといえる。

統いてこれらの試料上に代表的な高感度電子ビームレジストであるFBM-Gを0.3μm厚に塗布し、電子ビーム露光技術を用いて0.5μm幅のバタン描画を行った後、メチルクロロソブチルケトンとソブロビルアルコールの混合液で現像した。

Si膜のエッチングにはCl<sub>2</sub>をガスとしたECR型の反応性イオンエッチングを用いた。このエッチング方法は、一定ガス圧のプラズマ室内でマイクロ波と磁界を相互作用させてECRによるプラズマを発生させ、発散磁界を用いてこのプラズマを試料表面に導きエッチングする方法である。ECRは通

常の平行平板型装置より1桁以上低いガス圧で放電し密度の高いプラズマを生成するので、試料表面に入射する活性種の方向が一定となりアンダカットが生じにくいという特徴をもっている。また、発散磁界でプラズマの流れを発生させイオンを試料表面に導くので、試料表面に到達するイオンのエネルギーが通常の反応性イオンエッチングより1桁以上低く、数十ボルト程度である。

Cl<sub>2</sub>ガス圧0.5Pa、マイクロ波電力400Wの条件下Si膜をエッチングしたとき、エッチング速度は800A/minであった。このときFBM-Gのエッチング速度は300A/minであり、0.3μmのSi膜エッチングで0.11μmしか減少しなかった。エッチング後走査電子顕微鏡を用いてバタン観察を行ったところ、エッチング中の熱やイオン衝撃によるレジストバタンの変形、変質は全くなく、レジストバタンに忠実な矩形断面をもったSiバタンが形成できていた。次に同じECR型の反応性イオンエッチングを用い、Cl<sub>2</sub>と酸素が3:1の混合ガスでTaをエッチングした。Taのエッチング速度は1500A/minでアンダ

カットはほとんど観察されなかった。このときの Si 膜のエッティング速度は 50Å/min と非常に小さく、高精度なバタン形成ができた。また、Si 膜のエッティングのときにレジストの耐性を上げたりアンダーカットを防止するためにプラズマ重合を起こすガスを用いる必要がないので、エッティング後露出した Ta 表面に重合膜などの残留物がなく Ta エッティングが非常に再現性良く進行した。

次に比較のために作製した  $\text{SiO}_2$  保護膜の試料について述べる。 $\text{SiO}_2$  のエッティングはイオンエネルギーの低い ECR 型装置では進行しないので、 $\text{CF}_4$  と  $\text{H}_2$  混合ガスの通常の平行平板電極型の反応性イオンエッティング装置を用いた。 $\text{H}_2$  を混合しないときには、FBM-G のエッティング速度は  $\text{SiO}_2$  のエッティング速度より 5 倍以上大きく、 $\text{SiO}_2$  のエッティングが完了する前に FBM-G が消失してしまった。 $\text{H}_2$  を少量混合すると、反応ガスのプラズマ重合が促進してレジストの周囲を保護するので、レジストのエッティング速度が低下する。一方、 $\text{SiO}_2$  はエッティング中に酸素が放出されるのでエッティング速度の低下

はみられない。更に多量の  $\text{H}_2$  を混合すると、 $\text{SiO}_2$  の上にも重合膜が堆積しエッティングが出来なくなつた。結局、 $\text{CF}_4 : \text{H}_2$  の混合比が 3 : 1 のとき FBM-G と  $\text{SiO}_2$  のエッティング速度比が最大を示したが、それでも 1 : 0.7 であり、 $\text{SiO}_2$  膜厚 0.3  $\mu\text{m}$  をエッティングしたとき、レジストは完全に消失し  $\text{SiO}_2$  が 400Å 程度薄くなっていた。 $\text{SiO}_2$  膜厚を薄くすることなくエッティングするには、FBM-G の膜厚として 0.45  $\mu\text{m}$  以上が必要である。しかしこのようにレジストを厚くすると、電子ビーム描画のときに幅 0.5  $\mu\text{m}$  以下のバタンが解像できなかつた。また、この試料の Ta を ECR 型の反応性イオンエッティングでエッティングしたところ、Ta 表面に付着した重合膜のためにエッティングの開始が遅れ再現性が得られなかつた。

上記の保護膜に Si を用いたとき Si とレジストとのエッティング速度比が大きくとれたのはエッティングガスが  $\text{Cl}_2$  であったことが原因とも考えられる。そこで、 $\text{Cl}_2$  ガスで平行平板型の反応性イオンエッティングを用いて Si をエッティングしたところ、

$\text{SiO}_2$  と同様のエッティング速度比しか得られなかつた。レジストのエッティングはイオン衝撃による分解によって進行すると考えられ、エッティング速度比を大きくするにはイオンエネルギーの低い ECR 型の反応性イオンエッティングが必須であると考えられる。

以上述べたように、保護膜に Si 膜を用いた構造にし、この Si 膜を ECR 型の反応性イオンエッティングで加工すれば、薄いレジストバタンをマスクにして高精度にエッティングすることができる。

なお、本実施例ではレジストに FBM-G を用いたが、イオンエネルギーが小さい方が損傷を受けにくい現象は他のレジストでも同じであり、レジストの種類に限定されるものではない。また、吸収体に Ta を用いたが、重金属の種類、構造、構成などに限定されるものではない。

#### (5) 発明の効果

以上説明したように、吸収体の最上層が Si 層であるマスク構造を用いることにより、バタン位置歪みが小さくなり微細なバタンを精度よく形成す

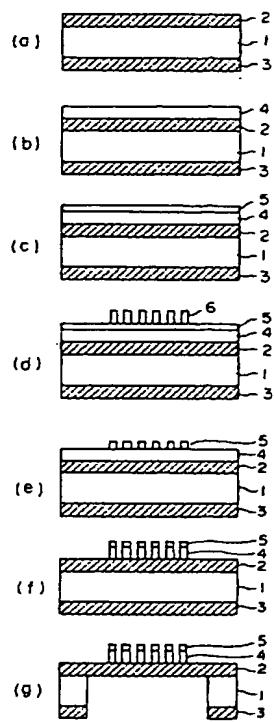
ることができる。また、この Si 層のエッティングに ECR 型の反応性イオンエッティングを用いると、薄いレジストでも十分なマスクとなりサブミクロン級の微細な吸収体バタンの高精度な形成が可能になる。さらに次に続く吸収体のエッティングが再現性よく進行する。これらのことから、本発明を用いることにより、高密度、大容量集積回路製造のための高精度な X 線転写用マスクが容易に実現できる効果が得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は X 線マスクの製造工程の説明用断面図、第 2 図は  $\text{SiO}_2$  保護膜を堆積したときの支持板の反りの説明用断面図である。

- 1 … 支持板、2 … 表面に堆積したマスク基板材料層、3 … 裏面に堆積したマスク基板材料層、4 … 表面のマスク基板材料層上に堆積した吸収体材料層、5 … 吸収体材料層上に堆積した保護膜層、6 … レジストバタン。

第1図



第2図

